

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
13 mars 2003 (13.03.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 03/021708 A2**

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
H01M 10/54
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR02/02522
- (22) Date de dépôt international : 16 juillet 2002 (16.07.2002)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
0109791 23 juillet 2001 (23.07.2001) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RECU-  
PYL SA [FR/FR]; rue de la Metallurgie, F-38420 Domène  
(FR).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : TEDJAR,  
Farouk [FR/FR]; 2, rue Lakanal, F-38000 Grenoble (FR).
- (74) Représentant commun : TEDJAR, Farouk; 2, rue  
Lakanal, F-38000 Grenoble (FR).
- (81) États désignés (national) : CA, CN, HU, JP, PL, US.
- (84) États désignés (régional) : brevet européen (AT, BE, BG,  
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- Déclaration en vertu de la règle 4.17 :  
— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US  
seulement
- Publiée :  
— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: RECYCLING USED ELECTRIC CELLS BY HYDROMETALLURGICAL TREATMENT

(54) Titre : RECYCLAGE DES PILES ELECTRIQUES USAGEES PAR TRAITEMENT HYDROMETALLURGIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a method for treating electric cells for recovering upgradable elements, by combining basic washing to eliminate soluble salts and in particular chlorides through an attrition process, with ultrasound-aided sulphuric acid leaching in the presence of a reducing agent. The solution derived from said treatment is purified in two steps to separate mercury first and subsequently heavy metals. The resulting purified solution is treated to separate zinc and manganese which are respectively recovered in the form of neutral or basic zinc salt and manganese carbonate. The manganese carbonate is upgradable as such. In an embodiment of the present invention it is used as starting product for preparing manganese sulphate. In another embodiment, said manganese sulphate is used as starting product for making electroactive manganese dioxide for making cathodes of saline and alkaline Leclanché cells.

(57) Abrégé : Procédé de traitement de piles électriques usagées en vue de la récupération des éléments valorisables, grâce à l'association d'un lavage alcalin en vue d'éliminer les sels solubles et notamment les chlorures par une opération d'attrition, une lixiviation par l'acide sulfurique assistée par une onde ultra sonore en présence d'un agent réducteur. La solution issue de ce traitement est purifiée en deux étapes pour séparer le mercure dans un premier temps puis autres métaux lourds. La solution ainsi purifiée est traitée en vue de la séparation entre le zinc et le manganèse qui sont respectivement récupérés sous forme d'un sel neutre ou basique de zinc et de carbonate de manganèse. Le carbonate de manganèse est valorisable en l'état. Dans un mode d'application de la présente invention il sert de produit de départ pour la préparation de sulfate de manganèse. Dans un autre mode d'application ce sulfate de manganèse sert à la fabrication de dioxyde de manganèse électroactif pour la fabrication des cathodes de piles Leclanche salines et alcalines.

WO 03/021708 A2

## RECYCLAGE DES PILES ELECTRIQUES USAGEES PAR TRAITEMENT HYDROMETALLURGIQUE

La présente invention est un perfectionnement apporté au brevet EP 0620 607 B1 (RECUPYL SA) qui concerne un procédé de traitement hydrométallurgique de piles usagées permettant la récupération des éléments valorisables.

Dans les déchets urbains, les piles et batteries électriques sont reconnues comme sources de produits toxiques nécessitant un traitement particulier. Le recyclage des différentes batteries au plomb et au nickel-cadmium est effectué depuis longtemps et conduit au recyclage du plomb et du nickel réutilisable notamment dans les fonderies de seconde fusion.

Le traitement des piles est plus complexe, du fait que leur composition et leur forme sont très variées. Plusieurs procédés ont été proposés.

EP-A-409792 décrit un procédé de production simultanée de dioxyde de manganèse et de zinc par électrolyse de la solution obtenue en traitant par un solvant acide contenant de l'acide tétra fluoroborique, des composés tels que des oxydes de manganèse ou de zinc, des halogénures de zinc ou du zinc métallique, ce procédé pouvant être appliqué au traitement de piles usagées ayant subi une calcination à 550°C en atmosphère inerte.

JP-60096734 décrit un procédé de traitement pour la récupération d'éléments valorisables à partir de piles usagées, dans lequel les piles sont d'abord broyées, puis chauffées à 500°C et ensuite soumises à un traitement chloro-ammoniacal, puis calcinées. Ces procédés nécessitent toutefois une étape de calcination qui rend les opérations longues et coûteuses. Généralement les procédés de traitement thermique ou pyrométallurgique opèrent à des températures comprises entre 600 et 750°C pour récupérer le mercure. Des températures de 1500°C sont même signalées. Ces procédés thermiques, calés sur la récupération quantitative du mercure sont appelés à devenir, à terme, obsolètes. En outre la composition très complexe des lots de piles conduit à des problèmes de qualité de matériaux élaborés. En particulier les ferromanganèses sont pollués par du cuivre. Enfin l'utilisation de chlorures limite considérablement le champ de valorisation des produits sortants.

Les procédés hydrométallurgiques sont plus adaptés au traitement sans transfert de pollution et à une meilleure valorisation des matériaux contenus dans les matrices de piles.

Il est important de noter que les composants majoritaires des piles sont fabriqués par voie hydrométallurgique (électrolyse du zinc et préparation chimique ou électrochimique du dioxyde de manganèse). Ces voies évoluent en milieu acide et fonctionnent depuis de nombreuses années à l'échelle industrielle sur des quantités s'exprimant en dizaine de milliers de tonnes.

Il est évident que la voie acide permet d'accéder à toute impureté présente dans les piles.

Des filières alcalines sont à proscrire dans la mesure où seul le zinc est soluble en milieu alcalin. Cette solubilité est toutefois atteinte pour des concentrations élevées en réactifs basiques et à une température supérieure à 95°C.

Le traitement alcalin permet d'atteindre le zinc mais laisse la masse cathodique quasiment intacte dans la mesure où les espèces du manganèse de valence (II), le mercure et les hydroxydes de mercure, d'indium, de nickel ou de cadmium sont très peu solubles en milieu basique.

Seule une nouvelle attaque acide réductrice analogue à celle décrite dans EP 0 620 607 B1 (RECUPYL SA) permettrait d'atteindre la totalité des composés.

Mais cette nouvelle attaque, si elle venait à être effectuée à la suite d'un procédé alcalin, exigerait des quantités de réactifs très importantes en raison de la nécessité de neutraliser la masse noire, gorgée d'un réactif fortement basique (de la soude par exemple).

- 5 Cette neutralisation suivie d'une dissolution acide réductrice pour attaquer les composés bi et trivalents du manganèse s'accompagne de production de grandes quantités de sels de sodium dont l'élimination ou la valorisation est déjà problématique dans d'autres domaines de traitement de déchets.
- 10 Le présent perfectionnement répond d'une manière favorable à tous ces inconvénients et grâce à un procédé qui répond à une double préoccupation :
- protection de l'environnement sans transfert de pollution,
  - récupération d'éléments valorisables à partir de piles usagées, ne nécessitant pas de calcination et applicable à un mélange non trié de piles ayant des compositions différentes.
- 15 Les différents modes d'attaque directe soit acide soit basique sans réduction des oxydes de manganèse laissent un résidu encore chargé en mercure.  
L'utilisation d'un dispositif comprenant un oscillateur à ultrason ou « sonotrode » immergé dans le réacteur, permet de palier aux inconvénients cités.
- 20 L'utilisation d'ultrasons durant la réaction de lixiviation permet d'accroître le taux d'extraction du mercure grâce aux phénomènes de micro cavitations et d'effets thermiques microscopiques générés par l'onde ultrasonore.
- 25 Quelque soit l'acide utilisé, l'attaque des piles conduit, à une solution mixte de zinc et de manganèse.
- 30 Seule une électrolyse comme décrite dans EP 0 620 607 B1 RECUPYL permet actuellement de séparer efficacement entre le zinc et le manganèse qui est alors obtenu soit sous forme de dioxyde de manganèse soit sous forme de manganèse selon la configuration de la cellule et selon le pH de la solution.
- 35 Ces installations exigent une technicité élevée et un investissement conséquent qui se justifie surtout pour des tonnages importants à l'entrée.
- 40 Afin de palier à cet inconvénient et de pouvoir proposer un procédé mis en œuvre au moyen d'un investissement économiquement acceptable quelle que soit la capacité installée, la présente invention offre une alternative qui consiste en une séparation entre le zinc et le manganèse et une valorisation sous forme de produits de large utilisation.
- 45 Par cette technologie, il est possible de répondre au principe de proximité en permettant l'émergence d'installation de faible capacité qui restent toutefois rentables par la valorisation des produits sortants vers des marchés traditionnels bien établis.
- Description du perfectionnement apporté:**
- Le procédé de traitement de piles usagées de la présente invention est un procédé dans lequel on soumet les piles usagées à un traitement mécanique en vue de disloquer les enveloppes des piles, puis à un tri magnétique en vue de séparer les métaux ferreux des métaux non ferreux Hg, Mn,

Zn, Cd et Ni, puis on soumet la fraction débarrassée des métaux ferreux à un lavage en vue de dissoudre les sels solubles.

5 Le broyage est effectué dans un broyeur à disques dentés, de préférence à froid sous un courant d'air enrichi d'azote gazeux froid. Le broyage provoque la dislocation de l'enveloppe métallique des piles et la réduction des tôles ferreuses à des tailles compatibles avec les opérations ultérieures.

10 La charge obtenue après broyage est passée sur un crible de maille égale à 3 mm. La fraction composant le refus est soumise à un premier tri magnétique au moyen d'une poulie magnétique à aimant en ferrites pour séparer la fraction ferreuse du refus. La seconde fraction de ce refus se compose alors de papier et plastique. La partie fine (donc le passant au crible) est soumise à un second traitement magnétique sur un tambour magnétique à aimants en terres rares pour récupérer les fines ferreuses. L'ensemble de l'installation mécanique est en dépression et relié à  
15 un système de traitement des gaz et poussières.

Les charges minérales fines obtenues après séparation magnétique et criblage renferment les oxydes et métaux non-ferreux ainsi que l'électrolyte, principalement sous forme de potasse, de chlorure de zinc et d'ammonium.

20 La suite des opérations décrites dans la présente invention peut être indifféremment effectuées sur une charge provenant d'un broyage ou sur une charge issue d'un traitement thermique des piles.

Pour extraire efficacement les électrolytes, une opération de lessivage s'avère nécessaire. Cette opération de lessivage revêt une importance capitale dans la mesure où elle permet :

25 - d'accélérer la dissolution des sels solubles,  
- de révéler les fractions métalliques qui sont masquées par les oxydes absorbés en surface.  
Cette opération peut avantageusement être effectuée dans un réacteur d'attrition.

30 Dans ce cas l'énergie nécessaire à la désorption des particules fines est apportée par un agitateur à plusieurs pales et dont l'orientation permet le renversement du courant de la solution liquide-solide en suspension ou pulpe. L'association du nombre de mobiles d'agitation et de la forme de la cuve de réaction permet d'optimiser l'attrition. Dans notre cas une cuve octogonale permet de contrôler l'efficacité de cette opération.

35 Le frottement intensif des particules entre elles selon une turbulence contrôlée permet de détacher au mieux les fractions les plus fines et les sels absorbés sur les grosses particules. Pour optimiser cette friction de particule, il est nécessaire d'ajuster la concentration de la solution.

Le rapport solide/liquide est judicieusement choisi pour permettre cette friction convenable entre les particules solides tout en offrant un volume suffisant pour assurer la pré-dissolution des fractions solubles.

40 Après l'opération d'attrition, la charge est alors suffisamment diluée pour achever la dissolution des sels, mettre en suspension les particules très fines et assurer une densité de pulpe adaptée à une classification hydraulique. Après filtration, on soumet les boues minérales denses à une lixiviation par l'acide sulfurique conduisant à la mise en solution des composants des électrodes  
45 des piles broyées. La réaction est assez exothermique et maintient une température adaptée au processus réactionnel.

Cette étape est caractérisée en ce que :

- l'attaque est effectuée au moyen d'acide sulfurique concentré à un pH suffisamment bas pour dissoudre la majorité des métaux composant le mélange de piles. Cette étape concerne les métaux divalents et le manganèse réduit et sous forme divalente.

5 • Afin de passer en solution le manganèse de valence III et IV, cette dissolution acide est effectuée en présence de tout agent réducteur vis à vis du dioxyde de manganèse dans l'échelle des potentiels d'oxydo-réduction.. Ce réducteur est avantageusement choisi parmi l'eau oxygénée, la grenaille d'acier, la limaille de fer ou le sulfate de fer ferreux. Cette opération permet de récupérer l'intégralité du manganèse mis en œuvre dans les piles.

10

- l'extraction du mercure emprisonné dans la masse noire et dans le zinc sous forme d'amalgame est augmentée grâce à l'action d'une onde ultrasonore générée par une sonde appelée "sonotrode" immergée dans le bain de lixiviation.

15

Après séparation des résidus carbonés insolubles en milieu acide, la solution claire est soumise à un traitement de purification qui comprend :

- l'élimination des composés du mercure, effectuée :

20     ♦ dans un premier mode d'application par un réactif collecteur sélectif de ce métal qui est le 2,5 dimercapto thia diazol

- ♦ dans un second mode d'application par cémentation à la poudre de zinc à température ambiante.

25 • l'élimination des métaux plus électropositifs que le zinc (notamment cuivre, nickel, plomb, cadmium et indium) effectuée par cémentation à chaud au moyen de poudre de zinc

La solution de sulfate mixte ainsi obtenue est neutralisée au moyen de carbonate ammonique en présence d'ammoniaque. Les concentrations des composés sont en relation stœchiométrique avec les teneurs initiales en ions zinc et manganèse présents dans la solution.

30

Le pouvoir complexant des ions ammonium permet de masquer le zinc qui reste en solution et de précipiter le manganèse sous forme de carbonate.

35 La carbonate de manganèse est filtré, rincé et séché. Le contrôle de sa pureté par analyse et par diffraction des rayons X (figure 1) montre que la phase est pure et qu'il n'y a pas de contamination par du sulfate de manganèse, du sulfate de zinc ou des oxydes de manganèse de valences supérieures (qui ont tendance à se former lors du séchage). La précipitation chimique a permis la production de carbonate de manganèse mono dispersé avec une granulométrie assez homogène et des formes de grains relativement sphériques comme le montre la figure 2.

40

Dans un autre mode de valorisation, le carbonate de manganèse est mis en contact avec l'acide approprié pour produire le sel correspondant.

45 Un exemple d'application sans que cela soit exhaustif, consiste à dissoudre la carbonate de manganèse au moyen d'acide sulfurique pour produire du sulfate de manganèse en solution.

Outre les applications traditionnelles de ce sulfate, il sert également de solution de départ pour l'obtention électrochimique de dioxyde de manganèse de structure adaptée à son utilisation comme matériaux cathodique dans les piles salines et alcalines. Le produit obtenu par oxydation anodique de la solution de  $MnSO_4$  sous  $20 \text{ mA/cm}^2$  et à  $90^\circ\text{C}$  s'indexe parfaitement comme un dioxyde type *nsutite*  $\gamma\text{MnO}_2$  (figure 3).

50

Dans un autre mode de mise en œuvre de la présente invention, la solution de zinc est soumise à un chauffage suffisant pour permettre la libération de l'ammoniac gazeux qui est récupéré et réutilisé dans le procédé. Le zinc restant sous forme d'un sel pur car exempt de manganèse et de métaux lourds.

Un mode de mise en œuvre de la présente invention qui concerne la solution de zinc consiste à neutraliser la présente solution au moyen de gaz carbonique. Ce barbotage jusqu'à pH 7,3 conduit à la formation d'un précipité de carbonate de zinc dans la composition est celle d'une hydrozincite (figure 4).

Un traitement thermique de l'hydrozincite conduit à la formation d'un oxyde de zinc blanc, pur et parfaitement cristallisé comme le montre son spectre de diffraction aux rayons X reporté sur la figure 5.

## REVENDICATIONS

- 5 1. Perfectionnement apporté au procédé de traitement de piles électriques usagées en vue de la récupération des éléments valorisables, caractérisé en ce que la fraction issue d'un broyage après séparation magnétique des fractions métalliques ou d'un traitement thermique quelconque est soumise à :
- 10     • un lavage alcalin en vue d'éliminer les sels solubles par une opération d'attrition,  
      • une lixiviation par l'acide sulfurique assistée par une onde ultra sonore en présence d'un agent réducteur.  
      • une purification séparée du mercure en solution  
      • une élimination des autres métaux lourds  
      • une séparation entre le zinc et le manganèse qui sont récupérés sous forme de sels basiques ou neutres.
- 15 2. Procédé, selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent réducteur est choisi avantageusement parmi l'eau oxygénée ou les composés à base de fer comme la grenaille d'acier, la limaille de fer ou le sulfate ferreux.
- 20 3. Procédé, selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mercure est récupéré d'une manière sélective en milieu acide et indépendamment des autres métaux, au moyen du 2,5 dimercapto thiadiazole ou de poudre de zinc à température ambiante.
- 25 4. Procédé, selon la revendication 1, caractérisé en ce que les autres métaux lourds sont séparés par une opération de cémentation à chaud au moyen de poudre de zinc.
- 30 5. Procédé, selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution issue de la lixiviation acide et des deux étapes de purification est traitée au moyen d'un mélange de carbonate d'ammonium et d'ammoniaque.
- 35 6. Procédé, selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le manganèse est séparé sous forme de carbonate de manganèse ayant une faible teneur en zinc et exempt d'autres sels ou oxydes de manganèse.
- 40 7. Procédé, selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le zinc est séparé sous forme d'un complexe soluble de zinc ammoniac ayant une très faible teneur en manganèse.
- 45 8. Procédé, selon la revendication 7, caractérisé en ce que le complexe soluble de zinc ammoniac est soumis à un chauffage suffisant pour permettre le départ de l'ammoniac gazeux et laissant un sel de zinc pur.
9. Procédé, selon la revendication 7, caractérisé en ce que le complexe soluble de zinc ammoniac est soumis à une neutralisation au moyen de gaz carbonique pour précipiter le zinc sous forme d'hydrozincite.
10. Procédé selon la revendication 6 caractérisé en ce que le carbonate de manganèse obtenu est mis en solution au moyen d'acide sulfurique afin d'être utilisé en l'état.

11. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que le sulfate de manganèse obtenu est transformé par oxydation anodique en dioxyde de manganèse type gamma-MnO<sub>2</sub> au moyen d'une électrolyse.



Figure 1 / 5

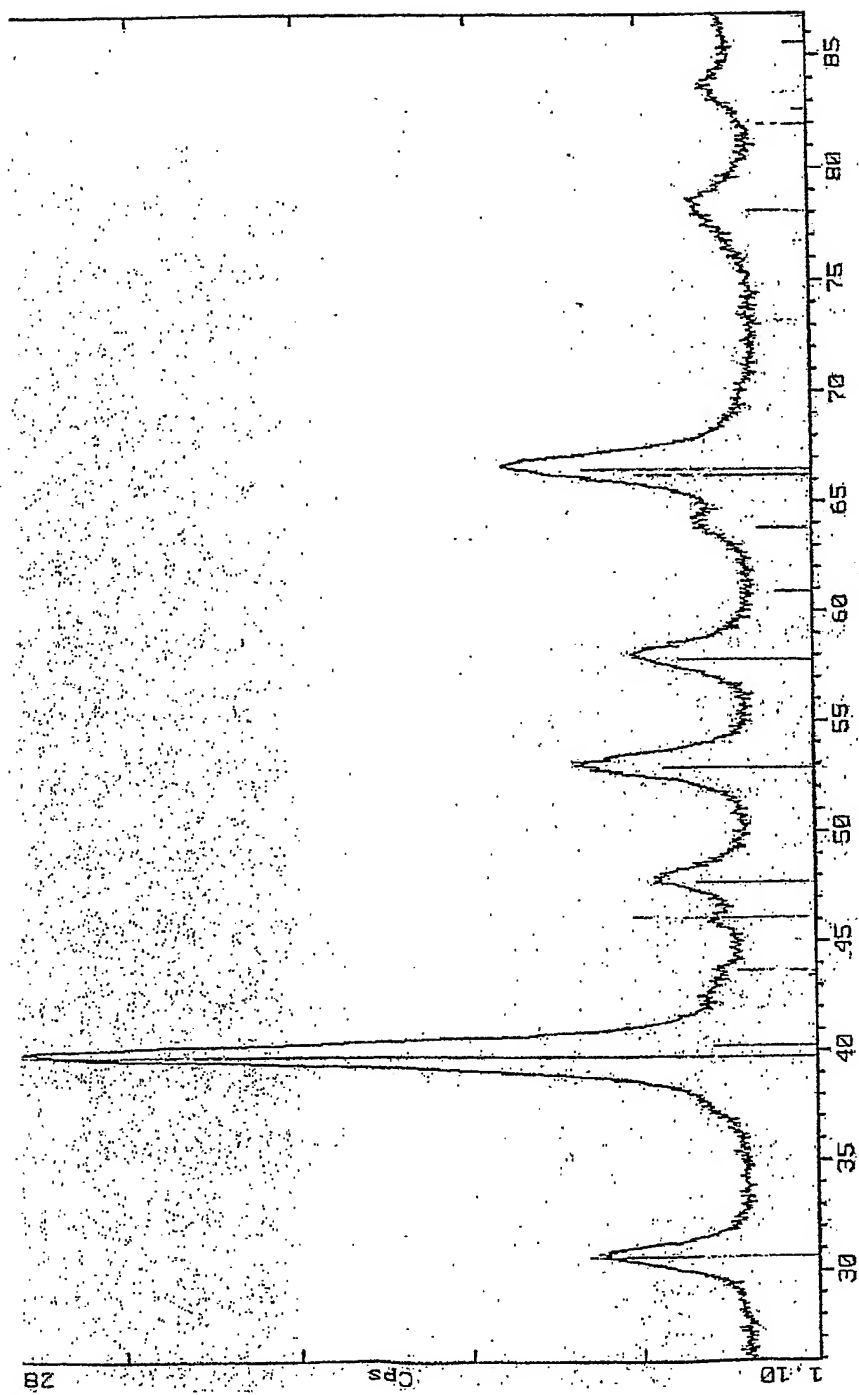


Figure 2 / 5

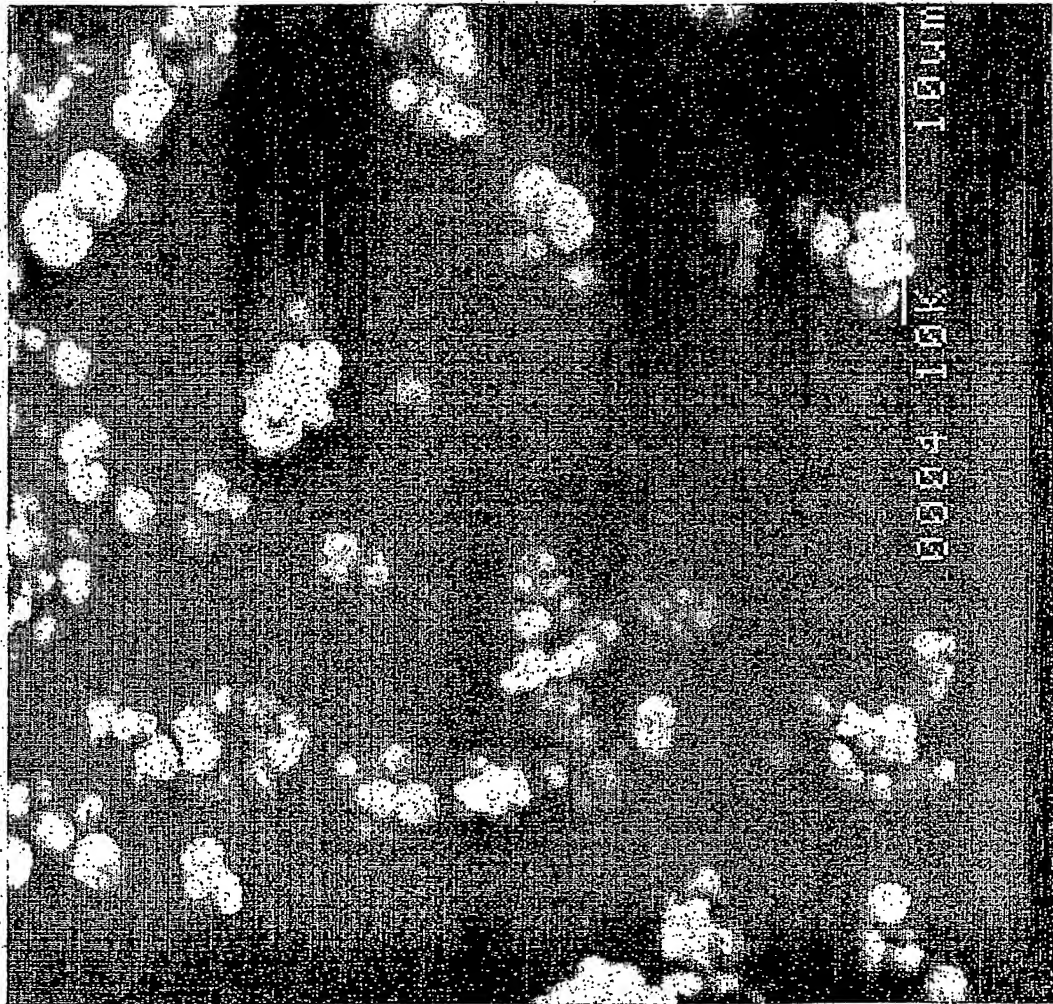
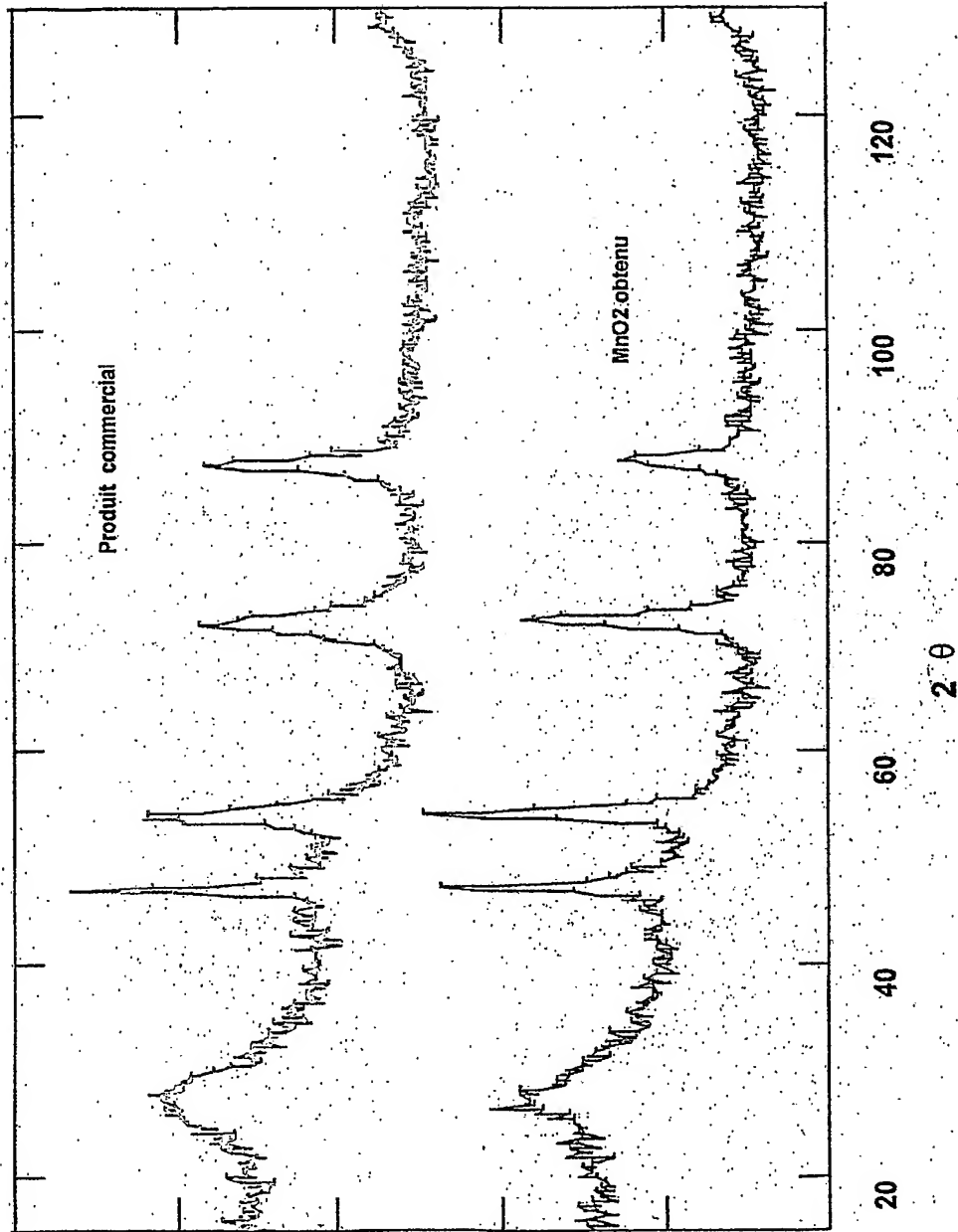


Figure 3 / 5



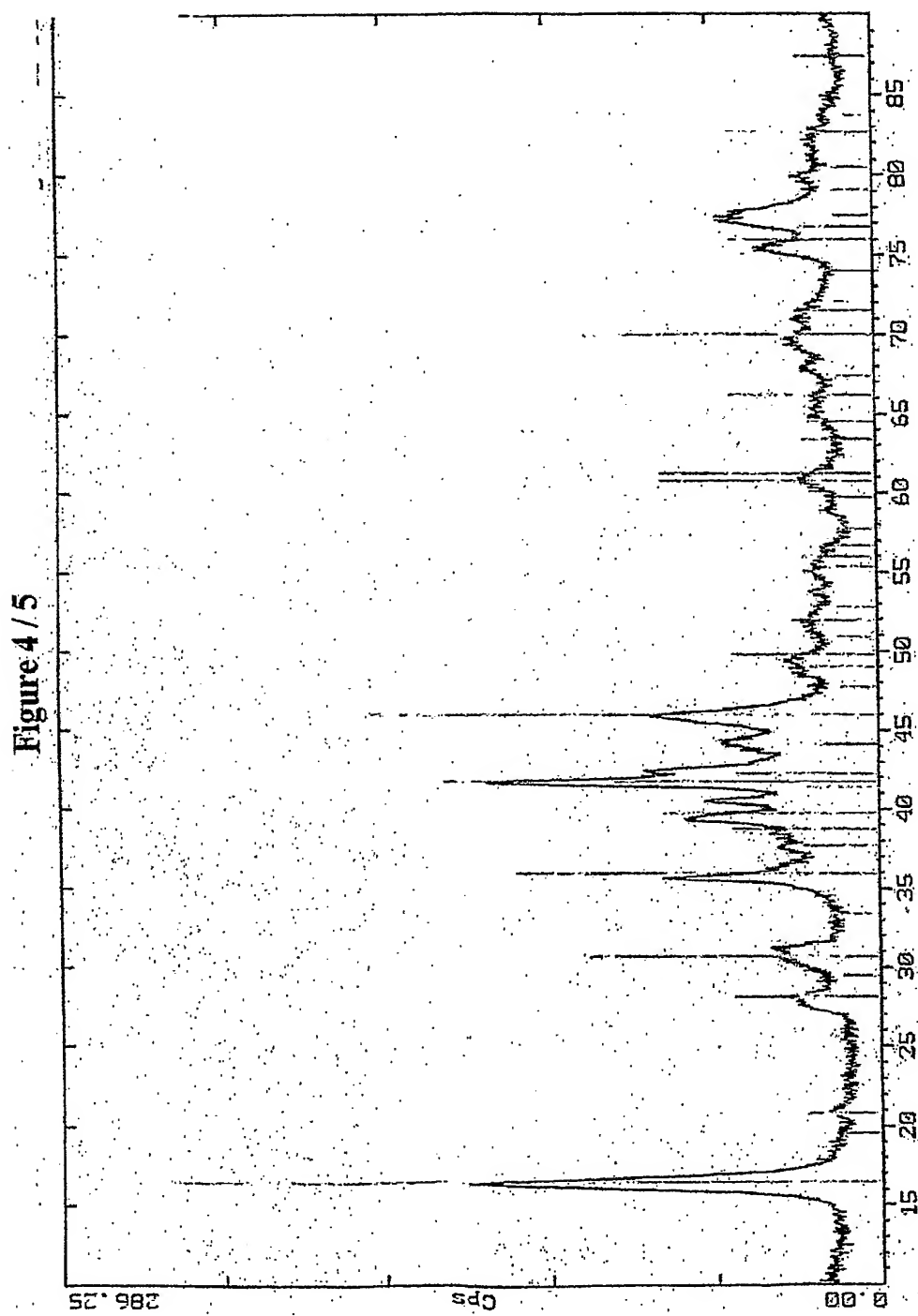


Figure 5 / 5

